

DOCKET NO.: 263476US0PCT

10/518646  
DT01 Rec'd PCT/PT 20 DEC 2004

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Shoko SUYAMA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/07700

INTERNATIONAL FILING DATE: June 18, 2003

FOR: SILICON CARBIDE MATRIX COMPOSITE MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING  
THE SAME AND PROCESS FOR PRODUCING PART OF SILICON CARBIDE MATRIX  
COMPOSITE MATERIAL

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-176680	18 June 2002
Japan	2002-190588	28 June 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/07700. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

PCT/PTO 20 DEC 2004

10/518646  
PCT/JP03/07700

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

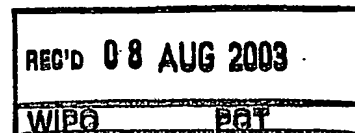
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 6月18日

出願番号  
Application Number: 特願2002-176680

[ST. 10/C]: [JP2002-176680]

出願人  
Applicant(s): 株式会社東芝

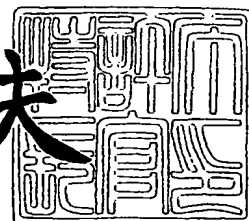


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3058983

【書類名】 特許願

【整理番号】 DTA02-008

【提出日】 平成14年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/06

【発明の名称】 シリコン／炭化ケイ素複合材料及びその製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区浮島町 2 番 1 号 株式会社東芝  
    浜川崎工場内

    【氏名】 須山 章子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東  
    芝 京浜事業所内

    【氏名】 亀田 常治

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東  
    芝 京浜事業所内

    【氏名】 伊藤 義康

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

    【識別番号】 100077849

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014395

    【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン／炭化ケイ素複合材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化ケイ素結晶粒の隙間にシリコンがネットワーク状に連続して存在することを特徴とするシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 2】 炭化ケイ素が 2 つの結晶粒径分布を有することを特徴とする請求項 1 記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 3】 大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $0.1\ \mu\text{m}$  から  $10\ \mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $0.01\ \mu\text{m}$  から  $2\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 2 記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 4】 炭化ケイ素が 1 種類または 2 種類の結晶相を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 5】 大きい方の炭化ケイ素の結晶相が  $\alpha$  相または  $\beta$  相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相が  $\beta$  相であることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 6】 ネットワークを形成しているシリコンの含有量が 5 重量% から 50 重量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 7】 ネットワークを形成しているシリコンを除去して求めた細孔の平均比表面積が  $0.1\ \text{平方m/g}$  から  $10\ \text{平方m/g}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 8】 ネットワークを形成しているシリコンを除去して求めた平均細孔径が  $0.03\ \mu\text{m}$  から  $3\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 9】 曲げ強度が  $500\ \text{MPa}$  以上である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料。

【請求項 10】 平均粒径  $0.1\ \mu\text{m}$  から  $10\ \mu\text{m}$  炭化ケイ素と平均粒径  $0.005\ \mu\text{m}$  から  $1\ \mu\text{m}$  のカーボン粉末との混合粉末を、所定の形状の成形体に加圧成形する工程と、

前記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱する工程と、  
前記シリコンの融点以上の温度に加熱されている前記成形体に溶融したシリコンを含浸させる工程と  
を有することを特徴とするシリコン／炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【請求項 11】 炭化ケイ素とカーボンの混合比率が、重量比で 10 : 1 ~ 10 であることを特徴とする請求項 10 記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【請求項 12】 成形体の成形が、前記混合粉末を分散媒に分散させたスラリーを 0.5 MPa から 10 MPa の加圧下で鋳込み成形により行われることを特徴とする請求項 10 又は 11 記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【請求項 13】 成形体の成形が、前記混合粉末を 0.5 MPa から 2 MPa の加圧下で加圧成形により行われることを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【請求項 14】 成形体へのシリコンの含浸が、1400℃以上で、減圧下又は不活性雰囲気下で行われることを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれか 1 項記載のシリコン／炭化ケイ素複合材料の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、強度、靱性などの機械的特性が改善された、高い信頼性と耐久性を有するシリコン／炭化ケイ素複合材料に係り、特に、半導体製造治具、半導体関連部品、摺動部品、高温用構造部品、ミラー部品、ポンプ部品等の用途に適したシリコン／炭化ケイ素複合材料及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

一般に、セラミックス材料は、金属材料に比べて、強度及び靱性等の機械的特性が低いため、信頼性と耐久性の面で問題がある。このようなセラミックス材料を、高信頼性と高耐久性が要求される部品や製品へ適用できるようにするため、

高強度化や高靱性化されたセラミックス材料が求められている。このような高強度化、高靱性化されたセラミックス材料としては、炭化ケイ素セラミックスや金属基複合材料（MMC：Metal Matrix Composite）が検討されているが、特に半導体製造治具、半導体関連部品、摺動部品、高温用構造部品、ミラー部品、ポンプ部品等の用途に適した機械的特性や耐久性に優れたセラミックス材料の開発が要望されている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、既存の炭化ケイ素セラミックスやMMC材料はいずれも機械的特性や耐久性が十分なものではなく、このため必要な機械的特性や耐久性を持たせるには、部品形状が大きくなってコスト高になるという問題があった。

#### 【0004】

特に、近年の傾向として機器及びシステム全体のコンパクト化が求められており、この点からも、より一層機械的特性や耐久性に優れた炭化ケイ素セラミックスやMMC材料の開発が望まれている。

#### 【0005】

本発明は、かかる従来の課題を解決すべくなされたもので、強度、靱性等の機械的特性や耐久性の改善された、高い信頼性と耐久性を有するシリコン／炭化ケイ素複合材料を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題が解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素結晶粒の隙間にシリコンがネットワーク状に連続して存在することを特徴としている。

#### 【0007】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素結晶の隙間を、シリコンがネットワーク状に連続して存在する気孔のない緻密質の焼結体である。典型的な本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度500MPa以上で、 $3\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ 以上の破壊靱性値を有し、機械的特性のバラツキが小さく、高

い信頼性と耐久性を有している。

#### 【0008】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、好ましくは、シリコン／炭化ケイ素複合材料を構成する炭化ケイ素が通常2種類の結晶粒径分布を有している。より高い機械的特性をもつシリコン／炭化ケイ素複合材料を得るためには、結晶粒径分布の大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $0.01\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ であることが望ましい。結晶粒径分布の大きい方の炭化ケイ素結晶粒は、通常、出発原料の炭化ケイ素であり、製造過程において殆ど結晶成長が認められない。結晶粒径分布の大きい方の炭化ケイ素、すなわち出発原料の炭化ケイ素の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 未満、通常は $0.1\mu\text{m}$ 未満であると製造プロセスにおいて粒子が凝集しやすくなり、均質な組織が容易に得られにくくなる傾向が見られる。また、結晶粒径分布の大きい方の炭化ケイ素の平均粒径が $30\mu\text{m}$ 、通常は $20\mu\text{m}$ を越えると、他の条件によっては $10\mu\text{m}$ を越えると機械的特性である強度、靱性が十分に発現しない傾向が見られる。小さい方の炭化ケイ素は、一般に、製造過程において、出発原料のカーボン粉末とシリコンとが反応して形成されたものである。

#### 【0009】

カーボン粉末は、通常、出発原料の炭化ケイ素に付着した状態で原料混合物中に分散しているため、平均粒径の小さい方の炭化ケイ素は、平均粒径の大きい炭化ケイ素の付近から成長し、平均粒径の大きい炭化ケイ素に接触したような状態でシリコン／炭化ケイ素複合材料中に存在する。

#### 【0010】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料を構成する炭化ケイ素は、通常、1種類または2種類の結晶相を有している。炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有する場合には、通常、大きい方の炭化ケイ素の結晶相が $\alpha$ 相または $\beta$ 相であり、小さい方の炭化ケイ素の結晶相が $\beta$ 相である。その理由は、出発原料の炭化ケイ素は $\alpha$ 相と $\beta$ 相とのものがあるのに対して、カーボン粉末と熔融シリコンとの反応では $\beta$ 相の炭化ケイ素しか生成しないためである。本発明においては、このカ



ーボン粉末と熔融シリコンとの反応により生成した $\beta$ 相の炭化ケイ素の存在より、気孔のない均質な焼結体を得られ、機械的特性にバラツキの小さい、高い信頼性と耐久性を有する材料が得られる。

#### 【0011】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料においてネットワークを形成しているシリコンの含有量は、通常、5重量%から50重量%であり、好ましくは5重量%から30重量%である。シリコンの含有量が50重量%を超えると十分な機械的特性が得られない傾向が見られ、逆にシリコンの含有量が5重量%未満であると、シリコンがネットワークを形成できない可能性が高くなり、製造プロセス上、均質な組織の材料が得にくくなる。なお、前述した範囲内においては、分散粒子の含有量が多いほど、機械的特性である強度および靱性が向上する傾向が見られ、より高い信頼性と耐久性を有する材料が得られる。

#### 【0012】

また、本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料において、ネットワークを形成しているシリコンを除去して求めた細孔の比表面積は、好ましくは0.1平方m/gから10平方m/gであり、より好ましくは0.1平方m/gから6平方m/gである。ネットワークを形成しているシリコンを除去して求めた細孔の比表面積は、シリコンと炭化ケイ素間の粒界面積に相当する。上記範囲内にシリコンと炭化ケイ素の粒界面積を調整した場合、シリコンが炭化ケイ素結晶粒の隙間に満遍なく充填され、したがって、カーボン粉末と熔融シリコンの反応も均一に行われて、機械的特性にすぐれた、高い信頼性と耐久性をもつ材料が得られる。

#### 【0013】

さらにまた、本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料において、ネットワークを形成しているシリコンを除去して求めた平均細孔径は、好ましくは0.03 $\mu$ mから3 $\mu$ m、より好ましくは0.03 $\mu$ mから2 $\mu$ mである。この平均細孔径が、3 $\mu$ mを超えると、曲げ強度が500MPaを下回るものが発現するようになり、逆に、平均細孔径が0.03 $\mu$ mを下回ると、製造プロセス上、シリコンをネットワーク状に連続して存在させることが難しくなって、機械的特性のバラツキが見られるようになる。

## 【0014】

なお、このシリコンを除去して求めた平均細孔径は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を、減圧下1600℃で加熱して含有するシリコンを除去し、水銀圧入法を用いて細孔を円柱と仮定したときの径を求めたものである。この平均細孔径は炭化ケイ素粒子間の平均距離に相当する。

## 【0015】

このシリコンを除去して求めた平均細孔径が3  $\mu\text{m}$ 以下である場合、炭化ケイ素が均質分散され、安定して高強度・高靱性を示す材料が得られる。

## 【0016】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素とカーボンからなる成形体に、溶かしたシリコンを溶浸することにより製造される。

## 【0017】

上記の炭化ケイ素としては、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ から15  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ から10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ から5  $\mu\text{m}$ の範囲のものである。また、カーボン粉末として平均粒径0.01  $\mu\text{m}$ から1  $\mu\text{m}$ のものが好ましい。

## 【0018】

炭化ケイ素とカーボンの配合比は、重量比で10:1～10 (10:1～10:10) が好ましく、10:3～5 (10:1～10:5) の範囲がより好ましい。10:3～5の範囲に入る場合、製造プロセス上大きな形状のものまで、安定して高強度、高靱性を示す材料が得られる。

## 【0019】

炭化ケイ素とカーボンには、必要に応じて公知の有機バインダの適量を添加してもよい。

## 【0020】

成形体は、炭化ケイ素とカーボンの混合粉末をそのまま加圧成形したり、水または有機系溶媒に分散して加圧成形した後乾燥することにより得られる。

## 【0021】

加圧成形の場合の成形圧力は、0.5 MPa から2 MPa の範囲が望ましく、

水又は有機系溶媒に分散させた場合の成形圧力は、0.5 MPa から 10 MPa の範囲が好ましい。

#### 【0022】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素とカーボンからなる成形体の組成と、成形体の密度を調整することによって、上述した構造をもたせることが可能となる。

#### 【0023】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、例えば、平均粒径 0.1  $\mu\text{m}$  から 10  $\mu\text{m}$  炭化ケイ素と平均粒径 0.005  $\mu\text{m}$  から 1  $\mu\text{m}$  のカーボン粉末との混合粉末を、所定の形状の成形体に加圧成形する工程と、前記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱する工程と、前記シリコンの融点以上の温度に加熱されている前記成形体に溶融したシリコンを含浸させる工程とからなる方法により製造される。上記の炭化ケイ素とカーボンの混合比率は、重量比で 10 : 1 ~ 10 であることが望ましい。成形体は、例えば炭化ケイ素とカーボン粉末との混合粉末を分散媒に分散させたスラリーを 0.5 MPa から 10 MPa の加圧下で鑄込み成形することができる。また、成形体は、炭化ケイ素とカーボン粉末との混合粉末を 0.5 MPa から 2 MPa の加圧下でプレス成形や CIP 成形などの加圧成形することによっても成形することができる。成形体へのシリコンの含浸は、必要に応じて成形体を脱脂した後、減圧下又は不活性雰囲気下で成形体をシリコンの融点以上、例えば 1400℃ 以上に加熱し、この加熱した成形体に溶融したシリコンを含浸させることにより行われる。成形体の大きさにもよるが、溶融シリコンの成形体への含浸は迅速に（秒の単位）行われ、次いで溶融シリコンとカーボン粉末との反応も迅速に（分の単位）で行われる。なお、炭化ケイ素のみからなる成形体にシリコンを溶浸したのでは、上記のような優れた機械的特性を持つシリコン／炭化ケイ素複合材料は得られない。本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素とカーボンからなる成形体中に溶融したシリコンを含浸させ、成形体中のカーボンと含浸したシリコンを反応させて、出発原料の炭化ケイ素の表面にこれとは別の平均粒径の小さい炭化ケイ素を形成させたものである。このように、出発原料の炭化ケイ素の粒子間に、溶融シリコンとカーボン粉末との

反応により形成された炭化ケイ素とシリコン相とを存在させることによって、優れた機械的特性と、高い信頼性と耐久性を有するシリコン／炭化ケイ素複合材料が得られる。上記の方法では、炭化ケイ素とカーボンからなる成形体を加圧成形したのちにシリコンを溶浸するため、緻密な材料が得られ、溶浸・焼結時に材料の収縮がない。また、ネットあるいはニヤネットで大型かつ複雑形状の製品を、短時間・低コストプロセスで製作することができる。

#### 【0024】

本発明に係るシリコン／炭化ケイ素複合材料は、半導体製造治具、半導体関連部品（ヒートシンク、ダミーウエハ）、ガスタービン高温構造部材、宇宙及び航空用構造部材、メカニカルシール部材、ブレーキ用部材、摺動部品、ミラー部品、ポンプ部品等に適用することができる。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

図1は、本発明に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を製造する過程を模式的に示す拡大断面図、図2は本発明に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料の組織を模式的に示す拡大断面図である。

#### 【0026】

本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料1は、図1に示すように、炭化ケイ素3とカーボン粉末4を加圧下に所定の形状に成形してなる成形体2を高温に加熱し、この高温の成形体2に溶融したシリコン5を含浸させて製作される。

#### 【0027】

成形体中のカーボン粉末4は、高温下で溶融シリコン5と接触して反応し、出発原料の炭化ケイ素3より平均粒径の小さい炭化ケイ素6を生成する。この反応過程で出発原料の炭化ケイ素3は殆ど粒成長をしない。このため、本発明のシリコン／炭化ケイ素複合材料は、一般に、相対的に平均粒径の大きい出発原料の炭化ケイ素3と、相対的に平均粒径の小さいカーボン粉末と溶融シリコンとの反応により生成した炭化ケイ素6と、これら炭化ケイ素3、6の間隙にマトリックス状に充填された遊離シリコン7とから構成されている。

## 【0028】

## [実施例 1]

平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  の炭化ケイ素粉末 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) と平均粒径  $0.03 \mu\text{m}$  のカーボン粉末 (カーボンブラック) とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末 =  $10/4$  の混合比率 (重量) で混合し、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを作製した。次に、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型に  $7\text{MPa}$  で加圧しながら充填し、所定の成形体密度の板状の成形体を作製した。この成形体を自然乾燥した後、不活性ガス雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において  $1400^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱し、この成形体に溶融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例 1 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

## 【0029】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域での X 線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を行った。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度から求めたシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出して求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下  $1600^\circ\text{C}$  に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

## 【0030】

実施例 1 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が 2 種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $0.5 \mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $0.05 \mu\text{m}$  であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は  $\alpha$  相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相は  $\beta$  相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量は  $18$  重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が  $4 \text{ 平方}\mu\text{m/g}$  であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径

は  $0.08\ \mu\text{m}$  であった。

### 【0031】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅  $4\ \text{mm}$ 、厚み  $3\ \text{mm}$ 、長さ  $40\ \text{mm}$  の曲げ試験片を加工し、スパン  $30\ \text{mm}$ 、ヘッドスピード  $0.5\ \text{mm}/\text{min}$  の条件で3点曲げ試験を室温で行った。次に、IF法（インデンテーション・フラクチャー法、圧子圧入法）を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例1に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度  $1200\ \text{MPa}$ 、破壊靱性値  $3.6\ \text{MPa}/\text{m}^{1/2}$  であった。

### 【0032】

#### [実施例2]

平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の炭化ケイ素粉末 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) と平均粒径  $0.07\ \mu\text{m}$  のカーボン粉末（カーボンブラック）とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末 =  $10/5$  の混合比率（重量）で混合し、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを作製した。次に、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型に  $5\ \text{MPa}$  で加圧しながら充填し、所定の成形体密度の成形体を作製した。この成形体を自然乾燥し、不活性ガス雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  の温度で加熱・保持して、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において  $1400^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱し、成形体に溶融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例2に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

### 【0033】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を行った。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法、及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下  $1600^\circ\text{C}$  に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを

円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0034】

実施例2に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は $\alpha$ 相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相は $\beta$ 相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が12重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が $1\text{平方m/g}$ であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径は $0.1\mu\text{m}$ であった。

#### 【0035】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅4mm、厚み3mm、長さ40mmの曲げ試験片を加工し、スパン30mm、ヘッドスピード $0.5\text{mm/min}$ の条件で3点曲げ試験を室温で行った。次に、IF法を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例2に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度 $1000\text{MPa}$ 、破壊靱性値 $3.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。

#### 【0036】

##### [実施例3]

平均粒径 $5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末( $\alpha\text{-SiC}$ )と平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のカーボン粉末(カーボンブラック)とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末=10/3の混合比率(重量)で混合して、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを作製した。次に、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型に $3\text{MPa}$ で加圧しながら充填し、所定の成形体密度の成形体を作製した。この成形体を不活性ガス雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において $1400^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱し、この成形体に溶融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例3に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0037】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を行った。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出して求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下1600℃に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0038】

実施例3に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $0.5\mu\text{m}$ であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は $\alpha$ 相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相は $\beta$ 相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が9重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が単位重量あたり、 $0.2\text{m}^2$ であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が $1.0\mu\text{m}$ であった。

#### 【0039】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅4mm、厚み3mm、長さ40mmの曲げ試験片を加工し、スパン30mm、ヘッドスピード $0.5\text{mm}/\text{min}$ の条件で3点曲げ試験を室温で行った。次に、IF法（インデンテーション・フラクチャー法、圧子圧入法）を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例3に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度 $800\text{MPa}$ 、破壊靱性値 $3.7\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ であった。

#### 【0040】

##### [実施例4]

平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末（ $\beta\text{-SiC}$ ）と平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ のカーボン粉末（カーボンブラック）とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末＝10／2の混合比率（重量）で混合して造粒粉末を作製し



た。次に、成形機を用いて、上記粉末を成形型に充填し、2 MPa の圧力で加圧して、所定の成形体密度の成形体を作製した。この成形体を、不活性ガス雰囲気中 600℃ の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において 1400℃ 以上の温度に加熱し、成形体に溶融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例 4 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0041】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域での X 線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を行った。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法、及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下 1600℃ に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0042】

実施例 4 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が 2 種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が 0.2  $\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が 0.02  $\mu\text{m}$  であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は  $\beta$  相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相も  $\beta$  相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が 36 重量% であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が 2 平方 m/g であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が 0.8  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0043】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅 4 mm、厚み 3 mm、長さ 40 mm の曲げ試験片を加工し、スパン 30 mm、ヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で 3 点曲げ試験を室温で行った。次に、I F 法を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例 4 に係わるシリコン／炭化

ケイ素複合材料は、曲げ強度 900 MPa、破壊靱性値  $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であった。

#### 【0044】

##### [実施例 5]

平均粒径  $5 \mu\text{m}$  の炭化ケイ素粉末 ( $\beta\text{-SiC}$ ) と平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  のカーボン粉末 (カーボンプラック) とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末 = 10/3 の混合比率 (重量) で混合して造粒粉末を作製した。次に、プレス成形機を用いて、上記粉末を成形型に充填し、1 MPa の圧力で加圧して、所定の成形体密度の成形体を作製した。不活性ガス雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において  $1400^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱し、成形体に熔融したシリコンを含む・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例 5 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0045】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域での X 線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を行った。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法、及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下  $1600^\circ\text{C}$  に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0046】

実施例 5 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が 2 種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $8 \mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $0.8 \mu\text{m}$  であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は  $\beta$  相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相も  $\beta$  相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が 24 重量%であり、シリコンと炭化ケイ

素の粒界面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が $1.5 \mu\text{m}$ である。

#### 【0047】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅 $4 \text{ mm}$ 、厚み $3 \text{ mm}$ 、長さ $40 \text{ mm}$ の曲げ試験片を加工し、スパン $30 \text{ mm}$ 、ヘッドスピード $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ の条件で3点曲げ試験を室温で行った。次に、IF法を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例5に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度 $700 \text{ MPa}$ 、破壊靱性値 $3.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。

#### 【0048】

##### [実施例6]

平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) と平均粒径 $0.001 \mu\text{m}$ のカーボン粉末 (カーボンブラック) とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末 =  $10/4$  の混合比率 (重量) で混合し、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを作製した。

#### 【0049】

次に、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型に $2 \text{ MPa}$ で加圧しながら充填し、所定の成形体密度の成形体を作製した。自然乾燥した後、不活性ガス雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において $1400^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱し、成形体に溶融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例6に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0050】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を行った。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下 $1600^\circ\text{C}$ に加

熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0051】

実施例 6 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が 2 種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $0.08\ \mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が  $0.02\ \mu\text{m}$  であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は、 $\alpha$  相、小さい方の炭化ケイ素の結晶層は  $\beta$  相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が 19 重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が  $15\ \text{m}^2/\text{g}$  であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が  $2\ \mu\text{m}$  である。

#### 【0052】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅 4 mm、厚み 3 mm、長さ 40 mm の曲げ試験片を加工し、スパン 30 mm、ヘッドスピード  $0.5\ \text{mm}/\text{min}$  の条件で 3 点曲げ試験を室温で行った。次に、IF 法を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例 6 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度  $600\ \text{MPa}$ 、破壊靱性値  $2.4\ \text{MPa}/\text{m}^{1/2}$  であった。

#### 【0053】

##### [実施例 7]

平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の炭化ケイ素粉末 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) と平均粒径  $0.7\ \mu\text{m}$  のカーボン粉末 (カーボンブラック) とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末 = 10/5 の混合比率 (重量) で混合し、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを作製した。

#### 【0054】

次に、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型に  $4\ \text{MPa}$  で加圧しながら充填し、所定の成形体密度の成形体を作製した。自然乾燥した後、不活性ガス雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において  $1400^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱し、成形体

に熔融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例 7 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0055】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域での X 線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を実施した。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下 1600℃ に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0056】

実施例 7 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素の結晶粒径分布は 1 種類であり、炭化ケイ素の平均結晶粒径が 1  $\mu\text{m}$ 、炭化ケイ素は 2 種類の結晶相、 $\alpha$  相と  $\beta$  相を有していることがわかった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が 14 重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が 0.2 平方 m/g であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が 3  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0057】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅 4 mm、厚み 3 mm、長さ 40 mm の曲げ試験片を加工し、スパン 30 mm、ヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で 3 点曲げ試験を室温で実施した。次に、I F 法を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例 7 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度 500 MPa、破壊靱性値 2.6 MPa/m<sup>1/2</sup> であった。

#### 【0058】

##### [実施例 8]

平均粒径 5  $\mu\text{m}$  の炭化ケイ素粉末 ( $\beta$ -SiC) と平均粒径 2  $\mu\text{m}$  のカーボン

粉末（黒鉛粉末）とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末＝10／8の混合比率（重量）で混合して造粒粉末を作製した。次に、プレス成形機を用いて、上記粉末を成形型に充填し、2 MPaの圧力で加圧して、所定の成形体密度の成形体を作製した。不活性ガス雰囲気中600℃の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において1400℃以上の温度に加熱し、成形体に溶融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例8に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0059】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を実施した。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下1600℃に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0060】

実施例8に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が5  $\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が3  $\mu\text{m}$ であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は $\beta$ 相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相も $\beta$ 相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が8重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が単位重量あたり、0.2平方mであり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が5  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0061】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅4 mm、厚み3 mm、長さ40 mmの曲げ試験片を加工し、スパン30 mm、ヘッドスピード0.5 mm/m

inの条件で3点曲げ試験を室温で実施した。次に、IF法を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例8に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度400MPa、破壊靱性値3.0MPa/m<sup>1/2</sup>であった。

#### 【0062】

##### [実施例9]

平均粒径0.05μmの炭化ケイ素粉末(α-SiC)と平均粒径0.3μmのカーボン粉末(カーボンブラック)とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末=10/10の混合比率(重量)で混合した粉末により成形体を加圧形成し、これを不活性ガス雰囲気中600℃の温度で加熱・保持し、成形助剤を脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において1400℃以上の温度に加熱し、成形体に溶解したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例9に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0063】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を実施した。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下1600℃に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0064】

実施例9に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が0.5μm、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が0.05μmであり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相はβ相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相はα相であった。また、ネ

ットワークを形成しているシリコンの含有量が17重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が0.04平方m/gであり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が3 $\mu$ mである。

#### 【0065】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅4mm、厚み3mm、長さ40mmの曲げ試験片を加工し、スパン30mm、ヘッドスピード0.5mm/minの条件で3点曲げ試験を室温で実施した。次に、IF法（インデンテーション・フラクチャー法、圧子圧入法）を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例9に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度500MPa、破壊靱性値2.4MPa/m<sup>1/2</sup>であった。

#### 【0066】

##### [実施例10]

平均粒径1 $\mu$ mの炭化ケイ素粉末（ $\beta$ -SiC）と平均粒径0.07 $\mu$ mのカーボン粉末（カーボンブラック）とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末＝10／10の混合比率で混合し、溶媒中に分散して低粘度スラリーを作製した。次に、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型に4MPaで加圧しながら充填し、所定の成形体密度の成形体を作製した。不活性ガス雰囲気中500～800℃の温度で加熱・保持し、成形助剤を脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において1400℃以上の温度に加熱し、成形体に溶融したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例10に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0067】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を実施した。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下1600℃に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒



界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0068】

実施例10に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は $\beta$ 相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相も $\beta$ 相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が4重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が単位重量あたり、 $0.2\text{m}^2$ であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が $0.1\mu\text{m}$ である。

#### 【0069】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅4mm、厚み3mm、長さ40mmの曲げ試験片を加工し、スパン30mm、ヘッドスピード速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ の条件で3点曲げ試験を室温で実施した。次に、IF法を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例10に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度 $350\text{MPa}$ 、破壊靱性値 $3.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。

#### 【0070】

##### [実施例11]

平均粒径 $1\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末( $\alpha\text{-SiC}$ )と平均粒径 $0.07\mu\text{m}$ のカーボン粉末(カーボンブラック)とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末=10/1の混合比率(重量)で混合して造粒粉末を作製した。次に、プレス成形機を用いて、上記粉末を成形型に充填し、 $0.5\text{MPa}$ の圧力で加圧して、所定の成形体密度の成形体を作製した。不活性ガス雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ の温度で加熱・保持し、成形助剤を脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において $1400^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱し、成形体に溶解したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例11に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0071】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を実施した。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度からシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出する方法により求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下1600℃に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0072】

実施例11に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は $\beta$ 相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相は $\alpha$ 相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量が55重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が単位重量あたり、 $0.08\text{m}^2$ であり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径が $5\mu\text{m}$ である。

#### 【0073】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅4mm、厚み3mm、長さ40mmの曲げ試験片を加工し、スパン30mm、ヘッドスピード速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ の条件で3点曲げ試験を室温で実施した。次に、IF法（インデンテーション・フラクチャー法、圧子圧入法）を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破壊靱性値を測定した。実施例11に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度 $400\text{MPa}$ 、破壊靱性値 $2.0\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ であった。

#### 【0074】

##### [比較例1]

平均粒径 $30\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末( $\alpha\text{-SiC}$ )と平均粒径 $0.07\mu\text{m}$ のカーボン粉末（カーボンブラック）とを、所定の有機バインダとともに炭化ケイ素／カーボン粉末=10/1の混合比率（重量）で混合して造粒粉末を作製した

。次に、プレス成形機を用いて、上記粉末を成形型に充填し、0.5 MPaの圧力で加圧して、所定の成形体密度の成形体を作製した。この成形体を、不活性ガス雰囲気中600℃の温度で加熱・保持し、有機バインダを脱脂した後に、減圧下または不活性ガス雰囲気中において1400℃以上の温度に加熱し、この成形体に溶解したシリコンを含浸・焼結させた。得られた焼結体は、表面研磨加工を実施して、実施例1に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料を作製した。

#### 【0075】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料は、鏡面仕上げ後電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、観察写真画像処理により炭化ケイ素の結晶粒径を測定し、平均粒径を算出した。また、微小領域でのX線回折法により炭化ケイ素の結晶相の同定を行った。材料組成比は、組織観察写真による画像処理法及び焼結体密度から求めたシリコン、炭化ケイ素の理論密度から算出して求めた。シリコンと炭化ケイ素の粒界面積は、シリコン／炭化ケイ素複合材料を減圧下1600℃に加熱し、シリコンを除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、このとき同時に測定される細孔径の平均値を、シリコンを円柱と見なした時の平均径とした。

#### 【0076】

実施例1に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、炭化ケイ素が2種類の結晶粒径分布を有しており、大きい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が30  $\mu\text{m}$ 、小さい方の炭化ケイ素の平均結晶粒径が0.1  $\mu\text{m}$ であり、大きい方の炭化ケイ素の結晶相は $\alpha$ 相、小さい方の炭化ケイ素の結晶相は $\beta$ 相であった。また、ネットワークを形成しているシリコンの含有量は45重量%であり、シリコンと炭化ケイ素の粒界面積が0.01平方m/gであり、シリコンを円柱と見なしたときの平均径は10  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0077】

得られたシリコン／炭化ケイ素複合材料から、幅4 mm、厚み3 mm、長さ40 mmの曲げ試験片を加工し、スパン30 mm、ヘッドスピード0.5 mm/minの条件で3点曲げ試験を室温で行った。次に、IF法（インデンテーション・フラクチャー法、圧子圧入法）を用いて、シリコン／炭化ケイ素複合材料の破

壊靱性値を測定した。実施例 1 に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料は、曲げ強度 200 MPa、破壊靱性値 1.6 MPa/m<sup>1/2</sup> であった。

### 【0078】

表 1 に、実施例 1 乃至実施例 11 及び比較例 1 のシリコン／炭化ケイ素複合材料の組織と機械的特性をまとめて示す。

### 【0079】

【表 1】

実施例	炭化ケイ素 1		炭化ケイ素 2		シリコン			機 械 的 特 性	
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	結晶相	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	結晶相	含有量 (wt%)	平均比表 面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均径 ( $\mu\text{m}$ )	曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ )
実施例 1	0.5	$\alpha$	0.05	$\beta$	18	4	0.08	1200	3.6
実施例 2	1	$\alpha$	0.1	$\beta$	12	1	0.1	1000	3.8
実施例 3	5	$\alpha$	0.5	$\beta$	9	0.2	1.0	800	3.7
実施例 4	0.2	$\beta$	0.02	$\beta$	36	2	0.8	900	3.2
実施例 5	8	$\beta$	0.8	$\beta$	24	0.3	1.5	700	3.4
実施例 6	0.08	$\alpha$	0.02	$\beta$	19	15	2	600	2.4
実施例 7	1	$\alpha$	1	$\beta$	14	0.2	3	500	2.6
実施例 8	5	$\beta$	3	$\beta$	8	0.2	5	400	3.0
実施例 9	0.5	$\beta$	0.05	$\alpha$	17	4	3	500	2.4
実施例 10	1	$\alpha$	0.1	$\beta$	4	2	0.1	350	3.2
実施例 11	1	$\alpha$	0.1	$\beta$	55	0.08	5	400	2.0
比較例 1	30	$\alpha$	0.1	$\beta$	45	0.01	10	200	1.6

### 【0080】

#### 【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明に係るシリコン／炭化ケイ素複合材料は、原料の炭化ケイ素結晶粒の隙間に、カーボン粉末と熔融シリコンとの反応によって生成した炭化ケイ素が存在し、かつこれらの炭化ケイ素のシリコンがネットワーク状に連続して存在するため、優れた曲げ強度を有し、高い信頼性と耐久性が要求される用途に好適している。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明に係るシリコン／炭化ケイ素複合材料を製造する過程を模式的に示す拡大断面図である。

## 【図 2】

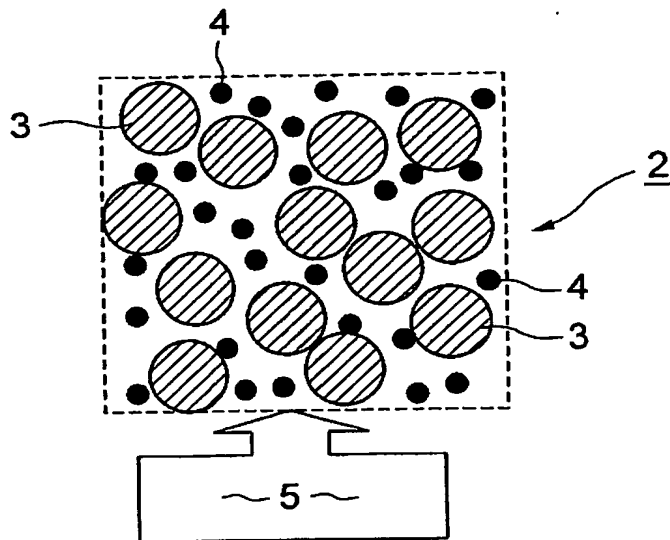
本発明に係わるシリコン／炭化ケイ素複合材料の組織を模式的に示す拡大断面図である。

## 【符号の説明】

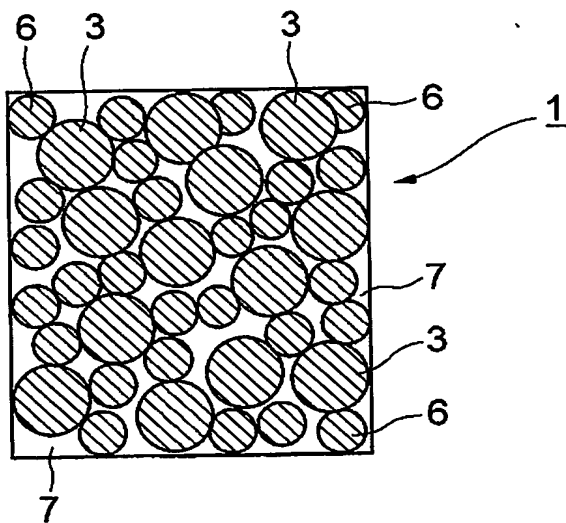
1 ……シリコン／炭化ケイ素複合材料、2 ……炭化ケイ素とカーボン粉末からなる成形体、3 ……出発原料の炭化ケイ素、4 ……カーボン粉末、5 ……熔融したシリコン、6 ……カーボン粉末と熔融シリコンの反応により生成した炭化ケイ素、7 ……遊離シリコン。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強度、靱性等の機械的特性や耐久性の改善された、高い信頼性と耐久性を有するシリコン／炭化ケイ素複合材料を提供すること。

【解決手段】 炭化ケイ素結晶粒の隙間にシリコンがネットワーク状に連続して存在することを特徴とする。

このシリコン／炭化ケイ素複合材料は、平均粒径  $0.1\ \mu\text{m}$  から  $10\ \mu\text{m}$  炭化ケイ素と平均粒径  $0.005\ \mu\text{m}$  から  $1\ \mu\text{m}$  のカーボン粉末との混合粉末を、所定の形状の成形体に加圧成形し、この成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱して、熔融したシリコンを含浸させることにより製造される。

【選択図】 図 1

特願2002-176680

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

2001年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝

2. 変更年月日

2003年 5月 9日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝